

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273727

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-091004

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 18.03.1998

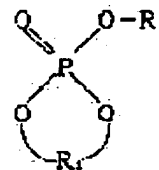
(72)Inventor : SHINODA NAOKI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with good load characteristics and high safety.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte, at least two of a cyclic phosphate having -O-P-O- as a part of ring constitution and acyclic phosphate are included in the electrolyte, and 70 vol.% or more of the whole electrolyte solvent are constituted with phosphates. The cyclic phosphate represented by the formula is preferable. (In the formula, R1 represents a hydrocarbon group having 6 or less carbon atoms, R2 represents a hydrocarbon group having 6 or less carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group).



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-273727

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-91004

(22)出願日 平成10年(1998)3月18日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 篠田 直樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

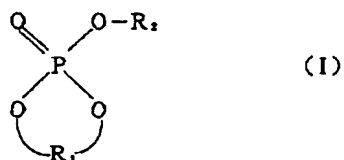
(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 負荷特性が良好で、かつ安全性が高い非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水系の電解液を有する非水電解液二次電池において、電解液中に—O—P—O—を環構成の一部とした環状リン酸エステルと、非環状リン酸エステルとの少なくとも2つを含有させ、全電解液溶媒の70体積%以上をリン酸エステルで構成する。上記環状リン酸エステルとしては下記の式(1)で表されるものが好ましい。

【化1】



(式中、R<sub>1</sub> は炭素数6以下の炭化水素基で、R<sub>2</sub> は炭素数6以下の炭化水素基またはハロゲン化された炭化水素基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極および非水系の電解液を有する非水電解液二次電池において、電解液中に—O—P—O—を環構成の一部とした環状リン酸エステルと、非環状リン酸エステルとの少なくとも 2 つを含有し、全電解液溶媒中の 70 体積%以上がリン酸エステルであることを特徴とする非水電解液二次電池。

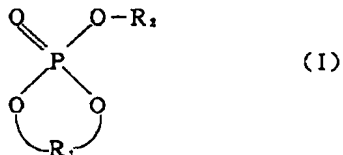
【請求項 2】 電解液中の全リン酸エステル中の 30 体積%以上が、炭素数 6 以下のリン酸エステルであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 電解液中の全リン酸エステル中の 20～90 体積%が、環状リン酸エステルであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 電解液中の全リン酸エステル中の 10 体積%以上が、リン酸トリメチルであることを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 環状リン酸エステルが、下記の式 (I) で表される単環式化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

## 【化 1】



(式中、R<sub>1</sub> は炭素数 6 以下の炭化水素基であり、R<sub>2</sub> は炭素数 6 以下の炭化水素基またはハロゲン化された炭化水素基である。)

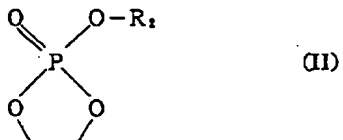
【請求項 6】 環を構成する炭素の少なくとも 1 つが、ハロゲン、炭素数 3 以下の炭化水素基、ハロゲン化された炭化水素基またはオキシ基の少なくとも 1 つと結合していることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 ハロゲン化された炭化水素基が、フッ化炭素であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液二次電池。

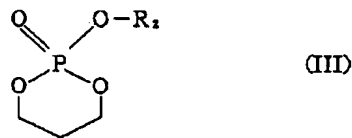
【請求項 8】 環状構造の一部に不飽和結合を有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 環状リン酸エステルが下記の式 (II)、式 (III) または式 (IV) で表される環状リン酸エステルであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

## 【化 2】



## 【化 3】



## 【化 4】



(式中、R<sub>2</sub> は炭素数 6 以下の炭化水素基またはハロゲン化された炭化水素基である。)

【請求項 10】 正極活物質が、Ni、Mn または Ti の少なくとも 1 つを含有するリチウム複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 11】 負極活物質が、リチウム合金、リチウムと合金化が可能な金属、リチウムと可逆的に反応し得る金属または半金属の合金もしくは酸化物などの化合物または炭素材料のいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、負荷特性が良好で、かつ安全性が高い非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池は、高容量で、かつ高電圧、高エネルギー密度であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。

【0003】ところが、このような非水電解液二次電池は、電解液溶媒として有機溶媒を使用しているため、火災を引き起こす危険性がある。すなわち、電池が高温に曝されたとき電池内で電解液中の有機溶媒の蒸気圧が上昇し、引火点に達した電解液が開裂ベントの作動により外部に放出された場合、引火源の存在や周囲の温度によって引火や発火が発生する。そのため、現在の非水電解液二次電池では、一般に開裂ベント・保護回路・セパレータのシャットダウン機構などを設けることにより、一定の安全基準に達するようにしているが、従来の水系電池に比べると火災などの危険性は高い。

【0004】このような問題を根本から解決する方法として、電解液を難燃化することが検討されている。その中でもリン酸エステルは比較的有望であり、鎖状のリン酸トリエステルを用いて電解液を難燃化することが提案されている(特開平 7-114940 号公報、特開平 8-22839 号公報、特開平 8-111238 号公報、

特開平 8-321313 号公報など)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電解液中に鎖状のリン酸トリエステルを添加すると、該リン酸トリエステルの誘導率が低いため、負荷特性が低下したり、十分な放電容量が得られなくなるといった問題があった。

【0006】また、上記のような非水電解液二次電池では、正極として  $\text{LiCoO}_2$  (コバルト酸リチウム) を用いているが、 $\text{LiCoO}_2$  は希少金属であるコバルト (Co) を原料として製造されるために、今後、資源不足が深刻になると予想される。また、コバルト自体の価格も高く、価格変動も大きいために、安価で供給の安定している正極材料の開発が望まれている。

【0007】そこで、 $\text{LiCoO}_2$  に代わる正極活物質として、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブし得るリチウム複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池の研究が行われ、それらのリチウム含有複合酸化物の中でも構成元素の価格が安価で、かつ供給が安定している Ni (ニッケル)、Mn (マンガン) または Ti (チタン) を構成元素とした  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiTiO}_2$  などが  $\text{LiCoO}_2$  に代わる正極活物質として注目されている (特開平 7-37576 号公報、特開平 7-307151 号公報、特開平 6-231767 号公報、特開平 8-31418 号公報、特開平 6-76824 号公報、特開平 7-73883 号公報、特開平 7-230802 号公報、特開平 7-245106 号公報、特開平 7-122298 号公報など)。

【0008】また、 $\text{LiNiO}_2$  は水に敏感で分解しやすいという性質を有することから、 $\text{LiNiO}_2$  のニッケルの一部をコバルトで置換したニッケルコバルト酸リチウム (一般式:  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ) を正極活物質として用いることも提案されている (特開昭 63-299056 号公報、特開平 2-40861 号公報、特開平 6-60887 号公報、特開平 7-130367 号公報)。

【0009】しかしながら、これらのリチウム複合酸化物は、高容量化が期待できるものの、その反面、熱的に不安定で、かつ内包し得るエネルギーが大きいことから、これらのリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた場合、従来からの安全装置だけでは十分な安全性を確保できないという問題があった。

【0010】従って、本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、負荷特性が良好で、かつ安全性の高い非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

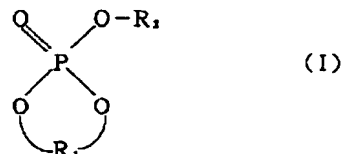
【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果なされたもので、電解液中に  $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$  を環構成の一部とした環状リン酸エステルと、非環状リン酸エステルとの少なくとも 2 つ

を含有させ、かつ全電解液溶媒の 70 体積%以上をリン酸エステルで構成することにより、負荷特性が良好で、かつ安全性の高い非水電解液二次電池が得られることを見出したものである。

【0012】また、本発明は上記環状リン酸エステルが下記の式 (I) で表される単環式化合物であることを好ましい態様としている。

【0013】

【化 5】



【0014】(式中、 $\text{R}_1$  は炭素数 6 以下の炭化水素基であり、 $\text{R}_2$  は炭素数 6 以下の炭化水素基またはハロゲン化された炭化水素基である。)

【0015】さらに、本発明は、環を構成する炭素の少なくとも 1 つに、ハロゲン、フッ化炭素などのハロゲン化された炭化水素基、オキシ基または芳香族基などの電子吸引性基の少なくとも 1 つが結合していることや、環状構造の一部に不飽和結合を有することを好ましい態様としている。

【0016】

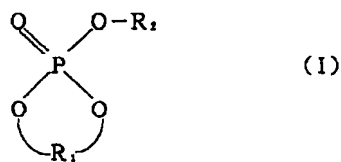
【発明の実施の形態】前述のように、従来からもリン酸トリメチルなどの鎖状リン酸エステルを電解液中に含有させることが提案されているが、鎖状リン酸エステルは、消化剤として働き電解液の難燃化を達成することができないものの、誘導率が低いため、鎖状リン酸エステルだけで難燃化を達成しようとすると、負荷特性が低下するという問題があった。

【0017】そのため、本発明は、電解液中に  $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$  を環構成の一部とした環状リン酸エステルをリン酸トリメチルなどの非環状リン酸エステルとともに含有させ、かつ全電解液溶媒の 70 体積%以上をリン酸エステルで構成することにより、負荷特性を改善するとともに、高容量の Ni、Mn、Ti などを構成元素とするリチウム複合酸化物を正極活物質として用いる場合でも、高い安全性を確保できることを見出したものである。

【0018】本発明において、 $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$  を環構成の一部とした環状リン酸エステルとしては、例えば、下記の式 (I)、式 (II)、式 (III) で表される単環式化合物や下記の式 (IV) で表される二環式化合物などが好ましい。また、三環状の環状リン酸エステルも使用することができる。

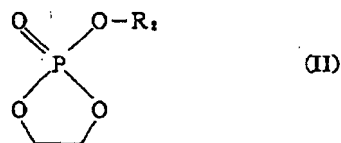
【0019】

【化 6】



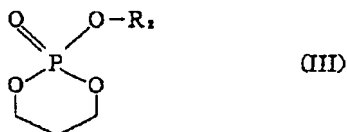
【0020】

【化7】



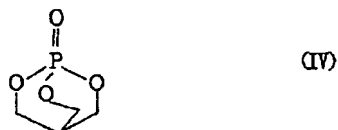
【0021】

【化8】



【0022】

【化9】



【0023】(式中、R<sub>1</sub> は炭素数6以下の炭化水素基であり、R<sub>2</sub> は炭素数6以下の炭化水素基またはハロゲン化された炭化水素基である。)

【0024】これらの環状リン酸エステルは、優れた難燃作用を有する上に、従来から使用のリン酸トリメチルなどの非環状リン酸エステルに比べて、誘導率が高いという特徴を有している。

【0025】上記のような環状リン酸エステルは、例えば、オキシ塩化リンと目的の構造を有する多価アルコールとを氷冷しながらエステル化させることによって製造することができる。必要なら、その後、1価アルコールでエステル化反応させ、残りのオキシクロライド基を除去することもできる。

【0026】上記環状リン酸エステルにおいて、環を構成するR<sub>1</sub> は炭素数6以下の炭化水素基が好ましいが、これは、単環式、多環式の環状リン酸エステルのいずれも炭素数が多くなりすぎると合成が困難になるためであり、炭素数4以下がより好ましい。

【0027】上記環状リン酸エステルには、環の構成に関与していないリン酸トリエステルに基づく酸素が存在するが、この酸素は、難燃性を維持するために、R<sub>2</sub> で示すように炭素数6以下、好ましくは炭素数3以下の炭

化水素基またはハロゲン化された炭化水素基を有するものが好ましい。このような炭化水素基は、例えば、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基のような直鎖アルキル基のほか、イソプロピル基のような分岐アルキル基であってもよい。また、アルキル基のほか、プロベニル基などの炭素数1~6の不飽和のアルケニル基であってもよい。また、ハロゲン化された炭化水素基としては、例えば、臭素、塩素、フッ素などのハロゲンで置換された炭化水素基が好ましく、特にフッ素化された炭化水素基が好ましい。

【0028】また、単環式、多環式のいずれの環状リン酸エステルにおいても、環を構成する炭素の少なくとも1つに、ハロゲン、炭素数3以下の炭化水素基、ハロゲン化された炭化水素基またはオキシ基などの電子吸引性基の少なくとも1つが結合していることが好ましい。

【0029】上記ハロゲンとしては、例えば、臭素、塩素、フッ素などのハロゲンを挙げることができ、これらの中でもフッ素が好ましい。炭化水素基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基のようなアルキル基のほか、プロベニル基などの炭素数1~6の不飽和のアルケニル基などが挙げられ、また、ハロゲン化された炭化水素基としては、例えば、臭素、塩素、フッ素などのハロゲンをを用いてハロゲン化されたものが好ましく、特に-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>基が好ましい。また、ハロゲン化された炭化水素基は、上前記炭化水素基と同様に、飽和炭化水素基でも、不飽和炭化水素基のいずれであってもよい。

【0030】本発明において、環を構成する炭素の少なくとも1つに、上記のような電子吸引性基が結合していることを好ましいとしているのは、そのような電子吸引性基の結合により、耐加水分解性をはじめ、環状リン酸エステルの安定性が向上するからである。

【0031】また、本発明においては、環状構造の一部に不飽和結合を有するものが好ましい。これは、そのような不飽和結合が誘電率を高めるためである。また、パイ電子による共鳴が可能な構造にすると分子が安定化するためさらに好ましい。

【0032】本発明において、環状リン酸エステルと併用する非環状リン酸エステルとしては、鎖状エステルであるリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチルなどが挙げられ、これらの非環状リン酸エステルは粘度が低いという特徴を有するが、それらの中でも粘度が低く安価で難燃効果が高いリン酸トリメチルが特に好ましく、このリン酸トリメチルは全リン酸エステル中の10体積%以上が好ましく、20体積%以上にするのがより好ましく、30体積%以上にするのがさらに好ましい。

【0033】本発明においては、電解液中に誘導率の高い環状リン酸エステルと粘度の低い非環状リン酸エステルとを併用して含有させることにより、これまでのリン

酸トリエステルを主溶媒とする電解液の欠点であった負荷特性の低さを著しく改善することができる。そして、高誘導率と低粘度を両立させるためには、全リン酸エステル中において環状リン酸エステルが20～90体積%、特に30～60体積%を占めるようにするのが好ましい。すなわち、環状リン酸エステルを全リン酸エステル中20体積%以上にすることによって高い誘電率を確保でき、かつ非環状リン酸エステルを10体積%以上にすることによって、低粘度を確保し、電池特性、特に負荷特性の低下を抑制し、負荷特性を良好に保ち得る。

【0034】本発明において、電解液の調製にあたり、上記環状リン酸エステルと非環状リン酸エステルとからなるリン酸エステルのみを電解液溶媒として用いて電解液を調製することもできるし、また上記リン酸エステルを他の有機溶媒と併用して電解液を調製することもできる。ただし、後者のように他の有機溶媒と併用して電解液を調製する場合、電解液の難燃性を確保するためには、上記環状リン酸エステルと非環状リン酸エステルとからなるリン酸エステルを全電解液溶媒中の70体積%以上にすることが必要であり、さらに難燃性を高めるためには、上記環状リン酸エステルと非環状リン酸エステルとからなるリン酸エステルを全電解液溶媒中の90体積%以上にすることが好ましく、100体積%にすることがさらに好ましい。上記のように、電解液の調製にあたり、上記環状リン酸エステルと非環状リン酸エステルを他の有機溶媒と併用する場合、その有機溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどをそれぞれ単独でまたは2種以上用いることができる。

【0035】電解液の電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ )、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$  [ここでRfはフルオロアルキル基]などが単独でまたは2種以上混合して用いられ、特に $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましい。これらの電解質の電解液中における濃度は、特に限定されるものではないが、 $1\text{mol/l}$ 以上、特に $1.2\text{mol/l}$ 以上で、 $1.7\text{mol/l}$ 以下、特に $1.5\text{mol/l}$ 以下が好ましい。

【0036】本発明において、上記電解液の量としては、多すぎると漏液などの原因になり、少なすぎると正極や負極などに十分に浸透できず負荷特性が悪くなるおそれがあるため、正極合剤量と負極合剤量の合計に対して重量%で10～40重量%が好ましい。

【0037】本発明において、正極活物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウムコバルト酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などのリチウムニッケル酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムマンガン酸化物、 $\text{LiTiO}_2$ などのリチウムチタン酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ のNiの一部をCoで置換した $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物などが用いられ、それらの中でも $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を正極活物質として用いる場合は、高エネルギー密度が得られるので好ましい。そして、正極活物質として特に $\text{LiNiO}_2$ などの熱的に不安定なリチウムニッケル酸化物やニッケルを含む複合酸化物を用いる場合に本発明を適用すると、その効果が顕著に発現する。

【0038】正極は、例えば、上記正極活物質に、必要に応じて、鱗片状黒鉛などの導電助剤やポリフッ化ビニリデンなどのバインダを加え、混合して正極合剤を調製し、それを溶剤で分散させてペーストにし（バインダはあらかじめ溶剤に溶解させてから正極活物質などと混合してもよい）、その正極合剤ペーストをアルミニウム箔などからなる集電体に塗布し、乾燥して、集電体の少なくとも一方の面に正極合剤層を形成することによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0039】本発明において、負極活物質はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブできるものであればよく、そのような負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料などが挙げられる。また、Si、Sn、Inなどのリチウムと可逆的に反応し得る金属もしくは半金属の合金もしくは酸化物などの化合物も負極活物質として使用することができ、それらの中には炭素材料に比べて高容量のものもあり、好適に用いることができる。さらに、例えば、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-インジウム、リチウム-ガリウムなどのリチウム合金、リチウムと合金化が可能な金属なども、負極活物質として使用することができる。

【0040】負極活物質として炭素材料を用いる場合、該炭素材料としては、下記の特性を持つものが好ましい。すなわち、その(002)面の面間隔(d002)に関しては、3.5Å以下が好ましく、より好ましくは3.45Å以下、さらに好ましくは3.4Å以下である。また、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)に関しては、30Å以上が好ましく、より好ましくは80Å以上、さらに好ましくは250Å以上である。そして、平均粒径は8～15μmが好ましく、より好ましくは10～13μmで、純度は99.9%以上が好ましい。

【0041】負極は、例えば、上記負極活物質に、必要に応じ、正極の場合と同様の導電助剤やバインダを加え、混合して負極合剤を調製し、それを溶剤に分散させてペーストにし（バインダはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい）、その負極合剤ペーストを銅箔などからなる集電体に塗布し、乾燥して、集電体の少なくとも一方の面に負極合剤層を形成することによって作製される。ただし、負極の作製方法は上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0042】正極や負極の集電体としては、例えば、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔などの金属箔や、それらの金属を網状にしたものなどが用いられるが、正極集電体としては特にアルミニウム箔が適しており、負極集電体としては特に銅箔が適している。

【0043】セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものであればよく、そのような観点から、厚みが10～50μmで、開孔率が30～70%のポリプロピレン製、ポリエチレン製、またはプロピレンとポテンとのコポリマー製の微孔性フィルムや不織布などが好ましい。

【0044】

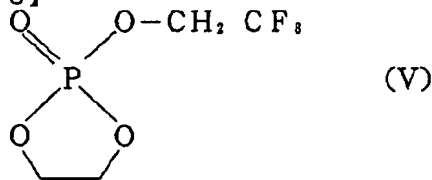
【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0045】実施例1

リン酸トリメチルと下記の式(V)で表される環状リン酸エステルとエチレンカーボネートとを体積比45:50:5で混合し、この混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解させて電解液を調製した。

【0046】

【化10】



【0047】上記式(V)で表される環状リン酸エステルは、オキシ塩化リンとグリコールとを1:1で混合して氷冷しながら塩化アルミ触媒の存在化で反応させた後、精液抽出して前駆体であるO=P(OCl)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P(OCl)<sub>2</sub>=Oを得て、それを氷冷しながら塩化アルミ触媒の存在下で過剰のメタノールと反応させることによって得られたものである。

【0048】これとは別に、LiNiO<sub>2</sub>に導電助剤として鱗片状黒鉛を重量比90:6.3の割合で加えて混合し、この混合物とポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合して正極合剤ペーストを調製した。バインダとしてのポリフッ化ビニリデ

ンの量は正極活物質のLiNiO<sub>2</sub>に対して重量比で90:10（つまり、LiNiO<sub>2</sub>90重量部に対してポリフッ化ビニリデン10重量部の割合）である。

【0049】この正極合剤ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形した後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【0050】つぎに、難黒鉛化性炭素材料（コークス類）とポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合して負極合剤ペーストを調製した。この場合における負極活物質の難黒鉛化性炭素材料とバインダのポリフッ化ビニリデンとの割合は重量比で90:10であった。上記負極合剤ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ10μmの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、リード体を溶接して帯状の負極を作製した。

【0051】上記帯状正極を厚さ25μmの微孔性ポリエチレンフィルムを介して上記帯状負極に重ね合せ、渦巻状に巻回して渦巻状巻回構造の電極体とした後、外径18mmの有底円筒状の電池缶内に挿入し、正極および負極のリード体の溶接を行った。つぎに電解液を電池缶内に注入し、電解液がセパレータなどに充分に浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1に示す構造の筒形の非水電解液二次電池を作製した。電解液量は正極合剤量と負極合剤量の合計に対して約30重量%であった。

【0052】ここで、図1に示す電池について説明すると、1は上記の正極で、2は負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔などは図示していない。そして、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状巻回構造の電極体として上記の電解液4と共に電池缶5内に收容されている。

【0053】電池缶5はステンレス鋼製で、負極端子を兼ねており、電池缶5の底部には上記渦巻状巻回構造の電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7はアルミニウム製で、円板状をしていて、中央部に薄肉部7aを設け、かつ上記薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。なお、上記の封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭線は図示を省略してい

る。また、封口板 7 の薄肉部 7 a と防爆弁 9 の突出部 9 a との溶接部分 11 も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0054】端子板 8 は、圧延鋼製で表面にニッケルメッキが施され、周縁部が鋸状になった帽子状をしており、この端子板 8 にはガス排出孔 8 a が設けられている。防爆弁 9 は、アルミニウム製で、円板状をしており、その中央部には発電要素側（図 1 では、下側）に先端部を有する突出部 9 a が設けられ、かつ薄肉部 9 b が設けられ、上記突出部 9 a の下面が、前記したように、封口板 7 の薄肉部 7 a の上面に溶接され、溶接部分 11 を構成している。絶縁パッキング 10 は、ポリプロピレン製で、環状をしており、封口板 7 の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁 9 が配置して、封口板 7 と防爆弁 9 とを絶縁するとともに、両者の間から電解液が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット 12 はポリプロピレン製で、リード体 13 はアルミニウム製で、前記封口板 7 と正極 1 とを接続し、渦巻状巻回構造の電極体の上部には絶縁体 14 が配置され、負極 2 と電池缶 5 の底部とはニッケル製のリード体 15 で接続されている。

【0055】この電池においては、封口板 7 の薄肉部 7 a と防爆弁 9 の突出部 9 a とが溶接部分 11 で接触し、防爆弁 9 の周縁部と端子板 8 の周縁部とが接触し、正極 1 と封口板 7 とは正極側のリード体 13 で接続されているので、正極 1 と端子板 8 とはリード体 13、封口板 7、防爆弁 9 およびそれらの溶接部分 11 によって電気的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0056】そして、電池に異常事態が起こり、電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合には、その内圧上昇により、防爆弁 9 の中央部が内圧方向（図 1 では、上側の方向）に変形し、それに伴って溶接部分 11 で一体化されている薄肉部 7 a に剪断力が働いて、該薄肉部 7 a が破断するか、または防爆弁 9 の突出部 9 a と封口板 7 の薄肉部 7 a との溶接部分 11 が剥離し、それによって、正極 1 と端子板 8 との電気的接続が消失して、電流が遮断されるようになる。その結果、電池反応が進行しなくなるので、過充電時や短絡時でも、充電電流や短絡電流による電池の温度上昇や内圧上昇がそれ以上進行しなくなって、電池の発火や破裂を防止できるように設計されている。

#### 【0057】実施例 2

難黒鉛化炭素材料に代えて、アモルファス状 SiO と鱗片状黒鉛との重量比 9 : 8 の混合物を負極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様に負極を作製し、該負極に金属リチウムを対極にして予備ドープを行った後、正極とセパレータを介して重ね合わせて渦巻状に巻回した以外は、実施例 1 と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0058】比較例 1

電解液溶媒としてリン酸トリメチルとエチレンカーボネートとを体積比 50 : 50 で混合したものを用いた以外は、実施例 1 と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0059】比較例 2

電解液溶媒としてリン酸トリメチルとエチレンカーボネートとを体積比 95 : 5 で混合したものを用いた以外は、実施例 1 と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0060】比較例 3

電解液溶媒としてリン酸トリメチルとエチレンカーボネートとを体積比 95 : 5 で混合したものを用いた以外は、実施例 2 と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0061】比較例 4

電解液溶媒としてリン酸トリメチルとエチレンカーボネートとを体積比 75 : 25 で混合したものを用いた以外は、実施例 1 と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0062】比較例 5

電解液溶媒としてリン酸トリメチルとエチレンカーボネートとを体積比 75 : 25 で混合したものを用いた以外は、実施例 2 と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0063】比較例 6

電解液溶媒として式 (V) で表される環状リン酸エステルとエチレンカーボネートとを体積比 95 : 5 で混合したものを用いた以外は、実施例 1 と同様に非水電解液二次電池を作製した。

【0064】上記実施例および比較例の電池について負荷特性を調べ、かつ引火性試験および発火性試験を行った。その結果を表 1 と表 2 に示す。負荷特性の測定方法や引火性試験および発火性試験の試験方法は次の通りである。

【0065】〔負荷特性〕実施例 1 ~ 2 の電池、比較例 1 ~ 3 の電池および比較例 6 の電池を 4.18V、0.1C の定電流定電圧で電池電圧が 4.18V になるまで充電した後、各電池を 1C で 2.75V まで放電したときの容量と 0.2C で 2.75V まで放電したときの容量を測定し、1C で放電したときの容量を 0.2C で放電したときの容量で除したときの割合〔(1C での放電容量 / 0.2C での放電容量) × 100〕を求めた。それを負荷特性として表 1 に示す。

【0066】〔引火性試験〕実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 6 の電池について、電池が高温に加熱されて、開裂ペントが作動した状態（すなわち、図 1 に示す電池において、電解液中からの溶媒の蒸発などにより、電池内部にガスが発生し、電池内圧が上昇して、所定の圧力に達したとき、封口板 7 に設けた薄肉部 7 a が、防爆弁 9 の内圧方向への変形に伴って生じる剪断力により破壊され、電池内部のガスが端子板 8 のガス排出孔 8 a から電池外部に排出される状態）になったことを想定し、あらかじめ薄肉部 7 a を破壊しておき、その状態で電池を 100℃ まで加熱し、電池のガス排出孔 8 a に火を近づけて、引火するか否かを調べた。その結果を表 2 に示す。



【0067】〔発火性試験〕実施例1～2および比較例1～6の電池について、釘刺し試験を行い、発火するかどうかを調べた。釘刺し試験では、電池を4.18Vまで充電した状態にし、45℃の恒温槽中に約4時間放置した後、直径3mmのステンレス鋼製の釘を、治具を用いて電池の直径の1/2の深さまで刺し、各電池5個中で

発火する電池の個数を調べた。その結果を表2に示す。ただし、表2には試験に供した電池個数を分母に表記し、発火した電池個数を分子に表記する態様で結果を示す。

【0068】

【表1】

	負荷特性 (1C/0.2C)
実施例1 実施例2	84% 90%
比較例1 比較例2 比較例3 比較例6	80% 60% 70% 75%

【0069】

【表2】

	引火性試験	発火性試験 (個)
実施例1 実施例2	引火せず 引火せず	0/5 0/5
比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 比較例6	約60℃で引火 引火せず 引火せず 約40℃で引火 約40℃で引火 引火せず	1/5 0/5 0/5 4/5 5/5 0/5

【0070】まず、表2に示す安全性に関する試験結果から先に述べると、実施例1～2は、引火性試験で引火せず、また発火性試験においても発火がまったくなく、環状リン酸エステルである式(V)で表される環状リン酸エステルと非環状リン酸エステルであるリン酸トリエステルとを併用して電解液中に含有させることにより、引火、発火などに対する安全性が著しく向上した。そして、この結果から、発火の危険性が高い $\text{LiNiO}_2$ を正極活物質として用いた場合でも、本発明によれば、環状リン酸エステルと非環状リン酸エステルとの作用により発火を抑えることができることがわかる。

【0071】これに対して、リン酸トリメチルを含有させ、環状リン酸エステルを含有させていない比較例1～3の中では、リン酸トリエステル量の低い比較例1では引火性試験において約60℃で引火が生じ、また発火性試験で発火するものがあった。しかし、リン酸トリエステル量の高い比較例2～3では、安全性を確保することができた。ただし、これらの比較例2～3と本発明の実施例1～2との差は、表1に示す負荷特性の結果から明

らかである。すなわち、負極活物質として同じ難黒鉛化性炭素材料を用いた実施例1と比較例2を比較すると、実施例1の方が比較例2より負荷特性が20%以上も高く、また、負極活物質として同じアモルファス状 $\text{SiO}$ と鱗片状黒鉛との混合物を用いた実施例2と比較例3とを比較すると、実施例2の方が比較例3より負荷特性が20%高かった。これは、本発明で用いる環状リン酸エステルがリン酸トリメチルより誘導率が高く、リチウムイオンの伝導率が高かったことに基づくものと考えられる。

【0072】また、環状リン酸エステルと非環状リン酸エステルなどのリン酸エステルを全く含有させなかった比較例4～5では、引火性試験において約40℃で引火が生じ、発火性試験でほとんどのものが発火して、安全性に欠けていた。また、非環状リン酸エステルのリン酸トリメチルを含有させず、式(V)で表される環状リン酸エステルのみを含有させた比較例6でも、安全性を確保することができたが、負極活物質として同じ難黒鉛化性炭素材料を用いた実施例1に比べると負荷特性が11

%も低く、負荷特性が充分とは言えなかった。これは、電解液中に粘度の低いリン酸トリメチルを含有させなかったためにリチウムイオンの伝導度が低くなったことに基づくものと考えられる。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、負荷特性が良好で、かつ安全性の高い非水電解液二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解液二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電解液

【図1】

